

⑤1

Int. Cl. 2:

B 69 D 3/02

①9

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 53 422 A 1

①1

# Offenlegungsschrift 26 53 422

②1

Aktenzeichen:

P 26 53 422.5

②2

Anmeldetag:

24. 11. 76

③3

Offenlegungstag:

8. 6. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

27. 11. 75 Großbritannien 48723-75

⑤4

Bezeichnung:

Verstärkte Kunststoffe

⑦1

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

⑦4

Vertreter:

Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Koenigsberger, R., Dipl.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.;  
Zumstein jun., F., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder:

Mitra, Panchanan, Dr., Stapleford, Cambridge (Großbritannien)

DT 26 53 422 A 1

Patentansprüche

1.) Verfahren zur Herstellung von mit gleichgerichteten Fasern verstärkten Kunststoffbändern, gekennzeichnet durch die folgenden Schritte:

- 1) Legen von gleichgerichteten Fasern in einer Reihe von gesonderten, parallelen Streifen auf einen Kunststoff, der sich auf einer Unterlage aus einer ersten Endlosfolie von Trennmaterial befindet,
- 2) Legen einer zweiten Endlosfolie von Trennmaterial auf die Fasern,
- 3) Einwirkenlassen von Hitze und Druck, so dass der Kunststoff die Fasern umfließt und eine Reihe von zusammenhängenden Streifen bildet,
- 4) Entfernen der einen Schicht von Trennmaterial,
- 5) Aufbringen einer festen Endlosfolie, die am überschüssigen Kunststoff zwischen den zusammenhängenden Streifen kleben bleibt und
- 6) Entfernen der genannten festen Endlosfolie mit dem anhängenden überschüssigen Kunststoff.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Endlosfolie von Trennmaterial auf derjenigen Seite, welche die Fasern berührt, mit dem gleichen, auf der ersten Endlosfolie vorhandenen Kunststoff bedeckt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff mindestens einen wärmehärtbaren Stoff enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff mindestens einen thermoplastischen Stoff enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff auch mindestens einen thermoplastischen Stoff enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass gekennzeichnet, dass der wärmehärtbare Stoff ein Epoxidharz oder ein Resolharz ist.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Stoff ein Polysulfon ist.
8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff aus einer Mischung eines Resolharzes mit Polyvinylacetal oder einem Nylon, oder eines Novolaks mit einem Neoprengummi oder einem Acrylonitrilgummi, oder eines Epoxidharzes mit einem Phenoxyharz oder einem Copolymeren eines  $\alpha$ -Olefinkohlenwasserstoffs und eines  $\alpha$ -Olefins, das ein Carbonsäureester ist, oder einem Polysulfon besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste und zweite Endlosfolie von Trennmateriale aus Polyäthylen, Polypropylen oder mit Trennmateriale behandeltem Papier besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt 5) verwendete feste Endlosfolie aus Baumwollstoff, Nylon, Polyester, nicht mit Trennmateriale behandeltem Papier, Glasgewebe, Aluminiumfolie oder Polyvinylidenchlorid besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Schritt 1) genannte Kunststoff die Form einer ununterbrochenen Schicht auf der ersten Endlosfolie von Trennmaterial hat.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gleichgerichteten Fasern aus Kohlenstoff oder einem aromatischen Polyamid bestehen.
13. Die nach dem in Anspruch 1 beanspruchten Verfahren hergestellten Bänder.
14. Die mit den Bändern gemäss Anspruch 13 erstellten Wicklungen.

TELEFON: SAMMEL-NR. 22 53 41  
TELEX 529979  
TELEGRAMME: ZUMPAT  
POSTSCHECKKONTO:  
MÜNCHEN 91139-809, BLZ 700 100 80  
BANKKONTO: BANKHAUS H. AUFHÄUSER  
KTO.-NR. 397997, BLZ 700 306 00

4  
8 MÜNCHEN 2,  
BRÄUHAUSSTRASSE 4

Case 3-10204/ARL 244+

CIBA-GEIGY AG, -CH-4002 Basel -/ Schweiz

### Verstärkte Kunststoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bändern, die sich zum Aufwickeln eignen und aus Kunststoff in Filmform und gleichgerichtetem Fasermaterial (einschliesslich fadenförmigem Material) zum Verstärken hergestellt sind; ferner betrifft die Erfindung die so erhaltenen Bänder und die daraus durch Aufwickeln hergestellten Artikel.

Das Aufwickeln wird gewöhnlich so durchgeführt, dass man Fäden oder Stränge von gleich gerichteten Fasern verwendet, die mit festen oder halbfesten, aber noch härtbaren Kunstharzzubereitungen imprägniert sind. Die Imprägnierung solcher Fasern erfolgt gewöhnlich durch bündelweises Eintauchen derselben in einen Behälter mit flüssiger Kunstharzzubereitung und nachfolgendes Verdampfen von Lösungsmittel und/oder Erhitzen zum Härten der Harzzubereitung. Gewisse Fasermaterialien, insbesondere Kohlenstoff-Fasern, können indessen nicht befriedigend imprägniert werden, weil die aufgenommene Harzzubereitungsmenge von der Lockerheit der Faserbündel abhängt. Weil diese zwischen verschiedenen Teilen des Strangs

709823/0693

veränderlich sein kann, ist die Aufnahme einer bestimmten flüssigen Harzmenge nicht zu erzielen. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurden Verfahren entwickelt, wobei zur Imprägnierung ein fester Film einer härtbaren Harzzubereitung verwendet wird, der ein- oder beidseitig der Fasern angebracht sein kann; das Harz-Faser-"Sandwich" wird unter Druck erhitzt, so dass die Harzzubereitung die Fasern umfließt und ein "Prepreg" (vorimprägniertes Material) mit bestimmter Harzverteilung bildet. Solche Verfahren sind in den britischen Patentschriften No. 1'299'177 und No.1'257'482 beschrieben.

Diese Verfahren sind völlig befriedigend, wenn ein verhältnismässig breiter Streifen gewünscht wird; falls aber ein dünnes Band, z.B. von einem einzelnen Faserstrang, erzeugt werden soll, ist das Verfahren oft zu zeitraubend zur praktischen Anwendung.

Versuche wurden unternommen, dieser Schwierigkeit zu begegnen, indem ein Streifen von normaler Breite hergestellt und dann in schmale Bänder zerschnitten wurde. Bei diesem Verfahren ist es indessen nicht zu vermeiden, dass einige Fasern an der Kante jedes Bandes abgeschnitten werden. Der Vorteil der Verwendung kontinuierlicher Verstärkungslängen geht dabei wieder verloren.

Es wurde nun gefunden, dass diese Schwierigkeiten überwunden werden können, wenn die zur Verstärkung verwendeten Fasern in eine Reihe von getrennten Streifen gelegt werden, worauf ein Kunststoff in üblicher Weise aufgebracht und schliesslich der zwischen den Streifen befindliche Ueberschuss an Kunststoff entfernt wird, indem man eine Folie, an der der Klebstoff kleben bleibt, aufbringt und anschliessend entfernt.

Demgemäss betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen

von Bändern von gleichgerichteten faserverstärkten Kunststoffen, das die folgenden Schritte umfasst:

- 1) Legen gleichgerichteter Fasern in einer Reihe von gesonderten, parallelen Streifen auf ein Kunststoffmaterial, das sich auf einer Unterlage aus einer ersten Endlosfolie von Trennmaterial befindet,
- 2) Legen einer zweiten Endlosfolie von Trennmaterial auf die Fasern, wobei die Folie auf der den Fasern zugewandten Seite mit dem gleichen oder einem verschiedenen Kunststoff bedeckt sein kann,
- 3) Einwirkenlassen von Hitze und Druck, so dass der Kunststoff oder die beiden Kunststoffe die Fasern umfließen und eine Reihe von zusammenhängenden Streifen bilden,
- 4) Entfernen der einen Schicht von Trennmaterial,
- 5) Aufbringen einer festen Endlosfolie, die am überschüssigen Kunststoff zwischen den zusammenhängenden Streifen kleben bleibt und
- 6) Entfernen der genannten festen Endlosfolie mit dem anhängenden überschüssigen Kunststoff.

Das Kunststoffmaterial, auf welches die Fasern gelegt werden, kann Streifenform haben, wobei jeder Streifen breiter sein muss als die einzelnen Faserstreifen, die darauf zu liegen kommen, oder, vorzugsweise, der Kunststoff hat die Form einer Endlosfolie, welche die Oberfläche des Trennmaterials bedeckt.

Die Verstärkungsfasern können metallisch oder nichtmetallisch, natürlich oder synthetisch sein. Geeignete Stoffe sind Stahl, Baumwolle, Kunstseide, Polyester, Seide, Jute, Bor und insbesondere Kohlenstoff, Glas oder ein aromatisches Polyamid.

Der oder die Kunststoffe können aus einem einzelnen wärmehärtbaren Kunstharz bestehen, wie z.B. einem Epoxidharz (d.h. ein Stoff mit einem durchschnittlichen Gehalt von mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe pro Molekül) oder ein Resolharz,

gebildet aus einem Phenol, wie Phenol selber, und einem Aldehyd, wie Formaldehyd, oder er kann aus einer Mischung von wärmehärtbaren Harzen bestehen. Wärmehärtbare Zubereitungen müssen auch ein Härtungsmittel enthalten. Der oder die Kunststoffe können auch aus einer oder mehreren nicht härtbaren thermoplastischen Masse bestehen oder diese Masse in Mischung mit einem wärmehärtbaren Harz enthalten. Beispiele von solchen Mischungen sind Resolharze mit einem Polyvinylacetal oder Nylon als thermoplastischer Komponente; ein Novolak, hergestellt aus einem Phenol, wie Phenol selber, und Formaldehyd oder einem andern Aldehyd mit einem Neoprengummi oder Acrylonitrilgummi als thermoplastischer Komponente; ferner Epoxidharze mit einer der folgenden thermoplastischen Komponenten: entweder ein Phenoxyharz (d.h. ein Polyarylenpolyhydroxypolyäther, weitgehend frei von 1,2-Epoxidgruppen, der ein Copolymeres eines zweiwertigen Phenols mit entweder einem Diglycidyläther eines zweiwertigen Phenols oder mit Epichlorhydrin ist, und periodisch wiederkehrende Einheiten der Formel  $-OROCH_2CH(OH)CH_2-$  enthält, worin R eine Arylengruppe bedeutet) oder ein Copolymeres eines  $\alpha$ -Olefin-kohlenwasserstoffs mit einem  $\alpha$ -Olefin, das ein Carbonsäure-ester ist. Ein Polysulfon (eine Substanz, die periodisch wiederkehrende Gruppen der Formel  $-RSO_2-$ , worin R die oben angegebene Bedeutung hat, aufweist) kann mit oder ohne Epoxidharz verwendet werden. Diese Zubereitungen sind allgemein bekannt und können in üblicher Weise zur Herstellung von Adhäsivfilmen verwendet werden.

Die Herstellung des Kunstharzes kann auf einer ablösbaren Unterlage eines üblichen Trennmateri- als, vorzugsweise Polyäthylen, Polypropylen und (Cellulose-) Papier, das mit einem Trennmittel behandelt worden ist, erfolgen; dasselbe gilt für die zweite Endlosfolie des Trennmateri- als.



Die feste Endlosfolie, die zur Entfernung der überschüssigen Kunstharzmasse dient, kann aus einem beliebigen Material bestehen, an dem diese Masse kleben bleibt. Dieses Material kann natürlich oder synthetisch sein, gewoben oder ungewoben, insbesondere Baumwollstoff, Nylon, Polyester, unbehandeltes (Cellulose-)Papier (d.h. Papier, das nicht mit einem Trennmateriel behandelt worden ist), Glasgewebe, Aluminiumfolie, und insbesondere Polyvinylidenchlorid. Die endgültige Breite und Dicke der Bänder wird bestimmt durch die Faserzahl der einzelnen Streifen und dem während der Imprägnierungsphase angewendeten Druck. Vorzugsweise werden 1 bis 10 Stränge zu je 1000 bis 20 000 Fasern zu einem Streifen gelegt, und ein Druck von ungefähr 150 bis 1000kPa, insbesondere 300 bis 600 kPa, wird, gewöhnlich in einer Presse, angewendet zur Herstellung eines Bands mit einer Breite von 3 bis 30 mm und einer Dicke von 0,025 bis 0,4 mm.

Die eine Schicht des Trennmateriels wird darauf entfernt. Unter Anwendung von Walzen wird Druck auf die imprägnierten Streifen und das anklebende Blatt ausgeübt. Um mit Sicherheit einen gleichmässigen Druck auf die überschüssige zwischen den Faserschichten liegende Kunstharzmasse ausüben zu können, ist es vorteilhaft, elastische Walzen zu verwenden, z.B. solche aus Gummi oder einem ähnlichen elastischen Material. Gewünschtenfalls können jedoch auch Walzen mit Vertiefungen, die den Erhöhungen der imprägnierten Streifen auf dem Unterlageblatt entsprechen, verwendet werden. Der Druck, der erforderlich ist, damit die überschüssige Kunstharzmasse am Blatt kleben bleibt, ist geringer als der zur Bildung der imprägnierten Fasern angewendete; im allgemeinen genügt ein Druck von 10 bis 250kPa, insbesondere 150 bis 200kPa.

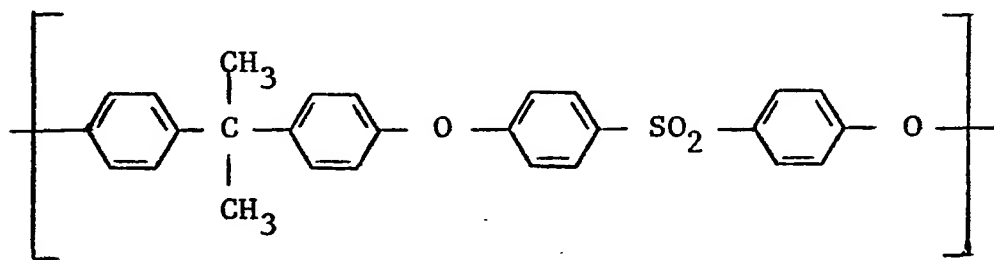
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile bedeuten Gewichtsteile. Die folgenden Materialien werden verwendet:

"Epoxidharz A" bedeutet einen Polyglycidyläther, der in bekannter Weise aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan und Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkali hergestellt wird und einen Epoxidgehalt im Bereich von 5,0 bis 5,2 Äquivalent pro kg und eine Viskosität bei 21°C im Bereich von 20-40 Pas aufweist.

"Epoxidharz B" bedeutet einen Polyglycidyläther, der in bekannter Weise durch Reaktion von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan mit Epichlorhydrin in Gegenwart von Alkali hergestellt wird. Er hat einen 1,2- Epoxidgehalt in der Größenordnung von 0,25 bis 0,42 Äquivalent pro kg und einen Durrans-Erweichungspunkt von 145° bis 155°C.

"Polysulfon A" bedeutet einen Stoff, der unter der Bezeichnung "Polysulphone P 1700"

bei der Union Carbide Corporation erhältlich ist und nach Angabe des Herstellers im Bereich von 350° bis 360°C schmilzt; seine Hitzedurchbiegungs-Temperatur (ASTM Spezifikation D 648) beträgt 175°C, und er enthält pro Durchschnittsmolekül 50 bis 80 wiederkehrende Einheiten der Formel



Beispiel 1

Eine Mischung von Epoxidharz A (100 Teile), Polysulfon A (70 Teile) und Bortrifluorid-monoäthylamin-Komplex (5 Teile) werden in Methylenchlorid (120 Teile) aufgelöst, und die Lösung wird auf einen 400 mm breiten Streifen von Trennpapier gegossen und in einem Ofen erwärmt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Der verbleibende Film ist 0,025 mm dick.

Ein solcher, auf der Unterlage befindlicher Film wird mit der Kunstharzseite nach oben auf eine ebene Fläche gelegt und es werden Gruppen zu je 4 Streifen von Kohlenstoff-Fasern, jeder Streifen zu ungefähr 3000 Fasern, gleichgerichtet auf die Harzoberfläche gelegt. Jede Gruppe von Streifen hat einen Abstand von ungefähr 30 mm von der nächsten Gruppe. Wenn die Harzoberfläche auf diese Weise bedeckt ist, wird ein zweiter, auf einer Unterlage befindlicher Harzfilm darüber gelegt, so dass das Kunstharz die Fasern berührt. Das Harz-Faser-"Sandwich" wird bei 120°C unter einem Druck von 350 kPa während einer Minute erhitzt, so dass die Faserreihen mit Harz getränkt und auf eine Breite von 12 mm und eine Dicke von 0,09 mm ausgeebnet werden.

Das obere Unterlageblatt wird entfernt und durch einen Film von Polyvinylidenchlorid ersetzt. Um diesen Film in Kontakt mit dem Harz und den Streifen zu bringen, wird er bei Raumtemperatur durch den Walzenspalt eines Paares weicher Gummivalzen, die einen Druck von 175 kPa ausüben, hindurchgelassen. Der Polyvinylidenchloridfilm wird von Hand wieder abgezogen. Alles überschüssige Harz zwischen den Reihen der imprägnierten Streifen klebt an diesem Film und es bleibt eine Reihe von parallelen Bändern von harz imprägnierten Kohlenstoff-Fasern auf einer Unterlage von Trennmaterial.

Diese Bänder können nun entfernt und zum Aufwickeln verwendet

werden, sobald sie benötigt werden.

### Beispiel 2

Die Arbeitsweise gemäss Beispiel 1 wird wiederholt, aber anstelle von 4 Reihen zu 3000 Fasern wird eine einzige Reihe zu ungefähr 10 000 Fasern erstellt. Ein Abstand von ca. 25 mm wird vor der Harz imprägnierung zwischen den einzelnen Reihen eingehalten.

Das Ergebnis ist eine Reihe von parallelen Bändern, ungefähr je 7 mm breit und 0,125 mm dick.

### Beispiel 3

Epoxidharz A (80 Teile) und Epoxidharz B (80 Teile) werden bei 150°C in einem Mischer mit Z-förmig angeordneten Schaufeln erhitzt. Wenn die Mischung homogen ist, wird sie auf 100°C abgekühlt und eine gemahlene Mischung von Epoxidharz A (20 Teile), "Aerosil" (5 Teile) und Dicyandiamid (12 Teile) wird unter ständigem Mischen hinzugefügt. ("Aerosil" ist eine eingetragene Schutzmarke und stellt ein fein verteiltes Siliziumdioxid mit grosser spezifischer Oberfläche dar). Die Mischung wird auf ein Polypropylenblatt gegossen und ergibt einen Film von 0,025 mm Dicke. Reihen von Kohlenstoff-Fäden werden auf diesen Film gelegt wie in Beispiel 1 beschrieben. Ein weiteres Polypropylenblatt wird darauf gelegt und das "Sandwich" wird bei 80-100°C einem Druck von 500 kPa unterworfen. Die obere Polypropylenschicht wird entfernt und durch eine Schicht von Kraftpapier ersetzt. Das Ganze wird bei Raumtemperatur unter einem Druck von 200 kPa durch Walzen hindurchgeführt. Nach Entfernung des Papiers verbleibt eine Reihe von parallelen Bändern von je 17 mm Breite und 0,05 mm Dicke auf dem Polypropylenblatt.

Beispiel 4

Eine Mischung von Epoxidharz A (100 Teile), Polysulfon A (70 Teile) und Bortrifluoridmonoäthylamin-Komplex (5 Teile) wird in Methylenchlorid (120 Teile) aufgelöst und die Lösung wird zur Bedeckung eines 400 mm breiten Streifens von silikonbeschichtetem Trennpapier benutzt. Die Harzschicht wird in Streifenform aufgetragen, wobei jeder Streifen ungefähr 20 mm breit ist und sich in einem Abstand von ca. 15 mm vom nächsten Streifen befindet. Das Papier wird dann in einem Ofen erwärmt, um das Lösungsmittel zu entfernen. Die verbleibenden Harzstreifen sind 0,03 mm dick.

Diese, auf der Unterlage befindlichen Filmstreifen werden mit der Kunstharzseite nach oben auf eine ebene Fläche gelegt; es werden Gruppen zu je 2 Streifen von im Handel erhältlichen aromatischen Polyamidfasern, d.h. ein Poly-(p-phenylentherephthalamid), jeder Streifen zu ungefähr 6000 Fasern, gleichgerichtet auf die Harzoberfläche in die Mitte jedes Harzstreifens gelegt. Ein Streifen von mit Silicon bedecktem Trennpapier wird über die Fasern gelegt; das Harz-Faser-Papier-"Sandwich" wird bei 120°C unter einem Druck von 350 kPa während einer Minute erhitzt. Die Faserreihen werden so mit Harz getränkt und auf eine Breite von 15 mm und eine Dicke von 0,1 mm ausgeebnet. Das obere Trennpapier wird entfernt und durch einen Film von Polyäthylentherephthalat ersetzt. Das ganze wird darauf bei Raumtemperatur durch den Walzenspalt eines Paares weicher Gummiwalzen, die einen Druck von 175 kPa ausüben, hindurchgelassen. Der Polyäthylentherephthalatfilm wird von Hand wieder abgezogen, alles überschüssige Harz klebt an diesem Film und es bleibt eine Reihe von parallelen Bändern von harzimpregnierten aromatischen Polyamidfasern auf einer Unterlage von Trennpapier zurück. Diese Bänder können abgetrennt und zum Aufwickeln verwendet werden.

709823/0693

13

Aehnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn die aromatischen Polyamidfasern durch Reihen eines andern Polyamids, wie Poly-(m-phenylenisophthalamid), oder Glas ersetzt werden und anstelle eines Films von Polyäthylentherephthalat eine Aluminiumfolie verwendet wird.

709823/0693